

Reference 1

JP Patent Appln. Disclosure No. 62-7711 - 14 January 1987

Application No. 60-147512 - 04 July 1985

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD, Osaka

Title: CURABLE RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT
USING THE SAME

[Claims]

1. A curable resin composition containing a multifunctional acrylic monomer, an unsaturated polyester, and a monovinyl monomer as essential constituents, wherein the multifunctional acrylic monomer is a simple constituent composition or a multiple constituent composition which comprises an acrylic acid, a methacrylic acid, or a mixed acid thereof, wherein in the ester molecule the number of carbon atoms of a polyol residue of an aliphatic polyhydric alcohol is 2 to 18, or a polyol ester derived from an aliphatic amine polyol having a number of carbon atoms of 5 to 18, selected from the group consisting of compounds having two to eight polymerizable functional groups per molecule and a molecular weight of 85 to 170 per polymerizable functional group, such that (I) the proportion of fractions having a functionality of not less than 3 is at least not less than 60 wt%, and

(II) the proportion of acryloyl groups of the polymerizable functional groups is at least not less than 60% with reference to the number average density,

and the multifunctional acrylic monomer is present in an amount of 20 to 85 wt% based on a total weight of the multifunctional acrylic monomer, the unsaturated polyester, and the monovinyl monomer.

2. The curable resin composition according to Claim 1, wherein the average molecular weight per polymerizable functional group in the multifunctional acrylic monomer is 90 to 130.

3. The curable resin composition according to Claim 1, wherein the average ester bond density in the unsaturated polyester is not more than 9×10^{-3} moles/g.

4. The curable resin composition according to Claim 3, wherein the main constituent of the unsaturated polyester is a bisphenol-based unsaturated polyester.

5. A molded product using a curable resin composition including a gel coat surface mainly comprising a multi-component curable material comprising three types of components (a), (b), and (c) defined below as main material components (the proportion of the component (a) of the three types of components falling within a range of 20 to 85 wt%, and the proportion of each of the components (b) and (c) falling within a range of 5 to 55 wt%):

(a) a multifunctional acrylic monomer comprising an aliphatic polyhydric alcohol selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, and a polyol ester of a mixed acid thereof, in which molecule the number of carbon atoms of the polyol residue is 2 to 18, or

a polyol ester derived from an aliphatic amine polyol having a number of carbon atoms of 5 to 18, which is a simple substance or a mixture selected from the group consisting of compounds having two to eight polymerizable functional groups per molecule and a molecular weight of 85 to 170 per polymerizable functional group,

such that (I) the proportion of fractions having a functionality of not less than 3 is at least not less than 60 wt%, and

(II) the proportion of acryloyl groups of the polymerizable functional groups is at least not less than 60% with reference to the number average density,

(b) an unsaturated polyester, and

(c) a monovinyl monomer.

[Excerpt of the descriptive part of the specification]

Note that the aliphatic polyhydric polyol includes chain and cyclic aliphatic polyalcohols, dimers, trimers, and tetramers (condensates) of this type of alcohol, and C₂₋₄ alkylene oxide adducts of these polyalcohols and polyalcohol polymers. The aliphatic amine polyol includes C₂₋₄ alkylene oxide adducts of chain and cyclic aliphatic monoamines and polyamines (including amino alcohols). The multifunctional acrylic monomer used in the present invention is industrially advantageously manufactured by direct reaction of a polyol and an acrylic acid or/and a methacrylic acid, which have relatively simple molecular structures. The following are examples of the preferred multifunctional acrylic monomers of the present invention: diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentylglycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, propylene oxide modified glycerine triacrylate, propylene oxide modified trimethylolpropane triacrylate, ethylene oxide modified trimethylolpropane triacrylate, propylene oxide modified diglycerine pentaacrylate, propylene oxide modified diglycerine hexaacrylate, propylene oxide modified sorbitol hexaacrylate, propylene oxide modified ethylenediamine tetraacrylate, and ethylene oxide modified

diethylenetriamine pentaacrylate, methacrylates corresponding to the above acrylates, and acrylate methacrylates each having both an acryloyl group and a methacryloyl group in the same molecule. Of these materials, those which have functionalities of three or more are important, as indicated by the above selection criteria. Trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol triacrylate, and the like, each having a functionality of three, in particular, are superior in performance and economical efficiency to other materials when used as materials for a gel coating. Note that "propylene oxide modified" and "ethylene oxide modified" each are expressions of a molecular structure corresponding to the alkylene oxide adduct described above. It is generally preferable to use a so-called 1-mole modified product. For example, the following formula is applied to the above propylene oxide modified trimethylolpropane triacrylate:



.....

Symbol	Chemical Name	Functionality	Molecular Weight/Functionality
A ₁	dipentaerythritol penta/hexaacrylate	5.5	100
A ₂	trimethylolpropane triacrylate	3	99
A ₃	propylene oxide 1-mole modified trimethylolpropane triacrylate	3	157
A ₄	propylene oxide 1.5-mol modified trimethylolpropane triacrylate	3	186
A ₅	propylene oxide 1-mole modified ethylenediamine tetraacrylate	4	127
A ₆	trimethylolpropane trimethacrylate	3	113
A ₇	polypropylene glycol diacrylate	2	128
A ₈	oligoester-type acrylate	4	155

NOTE) A₈: α,ω -tetraacryloyl-(bistrimethylolpropane)-tetrahydrophthalate

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7711

⑤ Int.Cl.⁴C 08 F 299/04
C 08 L 67/06

識別記号

庁内整理番号

6714-4J
6714-4J

④ 公開 昭和62年(1987)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 硬化性樹脂組成物並びにこの組成物を利用した成形物

⑰ 特 願 昭60-147512

⑱ 出 願 昭60(1985)7月4日

⑲ 発 明 者 杉 山 宏 伊 香川県三豊郡豊中町大字本山甲22番地 寿工業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

硬化性樹脂組成物並びにこの組成物を利用した
成形物

2、特許請求の範囲

(1) 多官能性アクリル系単量体、不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体を必須の構成成分として含有する硬化性樹脂組成物において、前記多官能性アクリル系単量体がアクリル酸、メタクリル酸またはこの両者からなる混合酸のポリオールエステルのうちその分子におけるポリオール残基が炭素原子数2～18の脂肪族多価アルコール系ポリオール、

或は炭素原子数5～18の脂肪族アミン系ポリオールに由来するポリオールエステルであって、分子あたり2～8個の重合性官能基を有し、また重合性官能基あたり85～170の分子量を有する化合物の群より、

(i) 官能性3以上の分画の占める割合が少なくとも80重量%以上、そして、

(ii) 重合性官能基のうちアクリロイル基の占める割合が数平均濃度を参照して少なくとも80%以上、

となるように選ばれた単一乃至複数成分組成の物質であって、この多官能性アクリル系単量体がそれ自体と前記不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体との総量に基き20～85重量%を占める割合で存在する硬化性樹脂組成物。

(2) 多官能性アクリル系単量体における重合性官能基あたりの分子量の平均値が90～130である特許請求の範囲第1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(3) 不飽和ポリエステルにおける平均エステル結合濃度が 9×10^{-3} モル/グラム以下である特許請求の範囲第1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(4) 不飽和ポリエステルの主成分がビスフェノール系不飽和ポリエステルである特許請求の範囲第3項に記載の硬化性樹脂組成物。

(5) 下記(a),(b),(c)の3種の成分を主たる原料成分として得られる多元共硬化物(但しそのうち前

記(a)成分の参加率が20～85重量%、(b)成分と(c)成分のそれが何れも5～55重量%の範囲内にある)から主としてなるゲルコート表皮層を有する硬化性樹脂組成物を利用した成形物。

(a) アクリル酸、メタクリル酸またはこの両者からなる混合酸のポリオールエステルのうちその分子におけるポリオール残基が炭素原子数2～18の脂肪族多価アルコール系ポリオール、

或は炭素原子数5～18の脂肪族アミン系ポリオールに由来するポリオールエステルであって、分子あたり2～8個の重合性官能基を有し、また重合性官能基あたり85～170の分子量を有する化合物の群より、

(i) 官能性3以上の分画の占める割合が少なくとも60重量%以上、そして、

(ii) 重合性官能基のうちアクリロイル基の占める割合が数平均濃度を参照して少なくとも60%以上、

となるように選択された単体または混合物としての多官能性アクリル系単量体、

(b) 不飽和ポリエステル、

(c) モノビニル単量体、

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は硬化性樹脂組成物並びにこの組成物を利用した成形物に関するものである。

従来の技術

硬くて傷のつきにくい表面を有する合成樹脂製品を得る為の努力が種々の分野で続けられている。家具および設備ユニットを中心とする住宅機器、家屋内装材、車両並びに船舶等の内装および外装材等の分野において最も一般的に使用されている不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、これらと無機質充填剤やガラス繊維との複合材料、ABS樹脂、スチロール樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂等に対しても、擦傷、打傷および摩耗に対し十分な耐性（これらは相互に強く関連しているので、以下「表面強度」なる一語を以て表わす）を示す表面を呈するものであることが多くの場合に希望され、また必要とされる。特にテ-

ブルやカウンターの天板、流し台をはじめとする水廻り家具の天板や水槽等の如く荷酷な使用条件下での外観美の永続性を要求されるものにおいては、表面強度の要求水準が当然きわめて高いものになる。

一方、上記の各部材を構成する材料には表面強度やその他の各種物性以外に材料費、成形加工性等を総合した経済性も要求される。一般的に云って、それ自体大形で複雑な形状の成形物の躯体構成材料となり得て、しかもその成形が経済裡に遂行されることが有利な条件となる。この点でメラミン樹脂やジアリルフタレート樹脂は不利である。これらは樹脂自体の成形加工性および強度の不足から、主に含浸紙や積層板の形で表面被覆材として使用されるが、事実、前記天板等の分野で、不飽和ポリエステル樹脂に基づく人工石材料等と比較して、多くの場合に最終製品が高価なものになる。

前記の各種樹脂材料中、ABS樹脂以下の汎用熱可塑性樹脂は表面強度が低く、かつ耐熱性等に

も劣る。

数多くの特許の公開公報の明細書には前記分野での利用が考えられる。或いはそれを目的としたレジンモルタル乃至レジンコンクリート、人工石等を対象とするポリウレタン系組成物の提示がなされている。これらはある態様において良好な表面強度を示すが、反面、耐熱性、耐候性、耐水性および耐薬品性等におけるポリウレタン樹脂特有の弱点並びに材料コストの問題等によって、前記用途への実用化は殆んど進展していない。エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびその他の熱硬化性樹脂に基づく組成物についても同様、実用化への途は未だに拓かれていない。

かくして、結局、前記分野に適した材料としては、不飽和ポリエステル樹脂系およびアクリル樹脂系の材料が淘汰されて残り、現実にはFRP、注型品、或いは最近人造大理石、人工オニックス等と銘うって注目を集めている人工石類からなる製品等の形で、前記天板等の為の主流材料の座を占めるに到った。しかるに周知の如く、それらにお

いても表面強度の問題が指摘され、特に改質の可能性が大と見られる不飽和ポリエステル樹脂系材料において、表面強度改良の為の検討がこれまでに数多くなされて来た。

不飽和ポリエステル樹脂におけるポリエステル組成、即ち二塩基酸成分単位およびグリコール成分単位の構造および量における選択、および樹脂中の架橋用モノマーの種類および量の選択により、表面強度の改良はある程度可能であることは知られている〔佐久山滋他、強化プラスチック、3(2)、70(1967)〕。しかし、マレイン酸乃至フマル酸、フタル酸およびプロピレングリコールの各成分単位の適正な比率から構成される不飽和ポリエステル成分と架橋用モノマー成分としてのステレンとの組合せからなる最も標準的な不飽和ポリエステル樹脂に比して、明らかに表面強度が良好でなおかつ経済性もあって実用化可能と云ったものは現在まだ見つかっていない。特に架橋用モノマーの影響はかなり大きく、ジアリルフタレートやビニルトルエン等が表面強度に関する限りス

チレンよりも良好とされるが、経済性、硬化条件等の点および効果の程度に問題があり、あまり実用化されていない。ジアセトンアクリルアミドの如き特殊なモノマーが相当良好な結果をもたらす(プラスチックエージ、昭和48年6月号第71頁)としても、経済性等を考慮すると実用化にはさらに大きな問題がある。

別法として、不飽和ポリエステルの化学的変性による改質法の提案がなされている。例えば有機ポリイソシアネート化合物による変性、分岐構造の導入、架橋用多官能性モノマーによる架橋密度の増加等の各手法が提案されているが、特に採用するに足る有利なものは見当たらない。

特開昭57-39925号公報に示されたアミノプラスト樹脂、特にメラミン樹脂とのブレンドによる不飽和ポリエステル樹脂の改質法は一種の物理的変性法であって之をゲルコート用材料(後述)として用いることを提案しているが、この種の材料は成形性に問題があり、外観、均一性等の点で安定した製品が得難い。

特開昭49-99748号公報には同じく不飽和ポリエステル樹脂系組成物において充填剤として炭酸カルシウムと硫酸バリウムの両者を使用して得られる効果を、また、特開昭56-9261号公報には、ベースレジンはアクリル樹脂シロップであるが、シリカ粉末と水酸化アルミニウム粉末からなる充填剤系を使用した場合に得られる良好な表面特性について開示がなされており、その他これらに類する充填剤や繊維状補強剤による表面強度の改良法は数多く提案された。しかし乍ら、これらの方法を以てしても現実的解決には到らず、非常に高い表面硬さの測定値が得られることはあるが、肝心の引き傷、すり傷等に対する耐性があまり増加しない。

特開昭59-66426号公報では前記天板等への使用を目標とする人工石材料において、意図的に高水準の表面強度を発現させるべく構成した不飽和ポリエステル樹脂系材料処方提示している。しかしそこで使用されるトリシアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリスメタクリロイ

ルオキシエチルイソシアヌレートは加温下においてもきわめて粘稠で扱い難い上に、成形物の仕上がり状態、表面強度およびコストの点で十分に満足し得るものが得られにくいことが判明した。

以上に挙げた種種の改良法よりもむしろ、不飽和ポリエステル樹脂系材料ではゲルコート法、即ち先ず成型型の型面に成形物の表皮層を形成すべき材料(以下、ゲルコート用材料と称する)をスプレー或はその他の方法で通常0.1~1mmの厚さに塗布し、その硬化または半硬化後に基体となるべき材料をその上に注入或は積層し、全体を硬化、一体化させる方法が工業的には成功している。そして実際、前記天板等の多くはこの方法で造られている。確かに、ゲルコート表皮層、即ち前記ゲルコート用材料の完全硬化物よりなる表皮層は樹脂分率が高いこと、透明であること等により傷がつきにくくする効果、傷を見えにくくする効果はある程度発揮する。しかし充分な程度とまでは云えない。

以上に詳述した不飽和ポリエステル樹脂系材料

と前記の用途分野を領ち担うに到ったもう一方の
アクリル樹脂系材料に関して云えば、特公昭50
-22586 号公報明細書に開示されている水和アル
ミナ含有ポリメチルメタクリレート物品等が代
表的なものであり、表面強度その他の物性におけ
る総合判断で不飽和ポリエステル樹脂製品より一
般に高い評価を得ている。それ丈に価格も高く
(但し、ゲルコート表皮付き不飽和ポリエステル
樹脂製品との比較は別にして)、一般に高級品扱
いされている。かなり高い硬さ値を示すが、それ
でもタイル磨き用スポンジ等で傷がついたり局部
的に光沢が出たりする現象は免れない。

最後に不飽和ポリエステル樹脂等特定の材料に
限定せず今日広範囲に実施されている表面コーテ
ィング(前記のゲルコート法ではなく、基体表面
に直接行なう塗装形式の表面処理を意味する)およ
び生樹脂含浸シートによる表面被覆技術(例えば
メラミン樹脂ポストフォーミング加工等)に関
して云えば、前者は荷酷な使用条件下での耐久性、
後者は経済性と向よりも適用し得る成形物の形状

組物を使用したことを特徴とする硬化性樹脂材料
からの成形物である。

問題点を解決するための手段

まず第一の手段として此所に提示する本発明組
成物は、多官能性アクリル系単量体、不飽和ポリ
エステルおよびモノビニル単量体を必須の構成成
分として含有し、更に必要に応じて硬化剤、充填
剤その他の成分を含む混合系として前記の各用途
に適した材料に仕上げられる。先ずそのうちの多
官能性アクリル系単量体であるが、実際には公知
の多数の同系統の単量体群より後記の基準に適合
するように選択される。そのような単量体は従来
技術において、それ自体コーティング剤、塗料、
接着剤等として、特に官能性(重合性官能基に関
しての官能性、以下同じ)が3以上のものは所謂
ハードコートの為の主材料として知られ、近年紫
外線乃至電子線硬化技術の応用等もあって着実に
その重要性を増しつつある。更にこの種の単量体
は種々の熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂の改質
剤、即ち架橋剤として利用され得ること、不飽和

が非常に制約されると云った点に、それぞれ致命
的難点を有する。

発明が解決しようとする問題点

以上の如く、既述の各種耐久消費材用途に供す
べき合成樹脂材料における表面強度の問題を経済
性、生産性その他の問題と共に解決すると云う課
題は、現在のところまだ充分には達成されていな
い。そこで本発明はこの問題を取り上げ、その根
本的な解決をはかろうとするものである。

即ち、前記諸分野における各種構造部材用材料
として経済的に利用可能であり、しかもその成形
物が耐水性およびその他の必要な諸特性を保有す
ると共に従来技術では達し得なかった高水準の表
面強度を示すような組成物、就中、成形物の軀体
形成用材料(成形材料)およびゲルコート用材料
として共に有用な組成物を、本発明は先ず提供し
ようとする。

本発明はまた、上記組成物の「最良の使用形態」
を示すことによって、発明の効果を更に高めよう
とする。それは、ゲルコート用材料として上記組

ポリエステル樹脂の改質をも含めて、そのような
用途に利用可能なことも知られている。けれども
その場合には、このアクリル系単量体は一般には
少量、例えば被改質成分との合計量に基づき20
%以下(特に断らない場合には以下においても同
じであるが、%は重量基準である)、通常15%
以下の量で用いられる。一方本発明では、この単
量体が量的にも主要な成分として20%より多い
割合、好適な態様においては30%以上を占める
割合で使用される。

さて、そのようなアクリル系単量体のうちから
本発明に適したものを選択抽出する基準であるが、
要約すると次のようである。即ちそれはアクリル
酸、メタクリル酸またはこの両者からなる混合酸
のポリオールエステルのうち特にその分子におけ
るポリオール残基が炭素原子数2~18の脂肪族
多価アルコール系ポリオール、

或は炭素原子数6~18の脂肪族アミン系ポリ
オールに由来するポリオールエステルであって分
子あたり2~8個の重合性官能基(この術語は当

業技術者に明らかなようにポリオール残基の酸素原子に結合したアクリロイル基およびメタクリロイル基を意味する)を有し、また重合性官能基あたり85~170の分子量を有し、そして好ましくは常圧において150℃より高い沸点を示す化合物の群より、

(i) 官能性3以上の分画の占める割合が少なくとも60重量%以上、そして、

(ii) 重合性官能基のうちアクリロイル基の占める割合が数平均濃度を参照して(従って数基準標示で)少なくとも60%以上、

となるように選ばれた単一乃至複数成分組成の物質であって、この多官能性アクリル系単量体がそれ自体と前記不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体との総量に基き20~85重量%を占める割合で存在するように調整されるのである。

この選定基準を更に説明すると、ポリオール残基が上記のポリオールに由来するものである場合に諸特性のバランスが良く、特に高い表面強度を有する成形物が得られるのであって、例えば芳香

類等からして好ましくなく、170を越えると表面強度の改良効果が少なくやはり好ましくない。90~130の範囲内にあるのが特に好ましく、更には最終的選定を経て実使用に付す単量体または単量体混合物がそのような値を平均値として有することが望ましい。沸点150℃以上と云うのは、取扱い易さと安全衛生面からの要請である。

最後の基準の一つ即ち官能性3以上の分画の占める割合が60重量%以上と云うのは硬化物特性、就中表面強度の面からの要請であり、もう一つの基準であるアクリロイル基の占める割合については共硬化特性の面からの要請である。アクリロイル基の割合が少ないと、換言すればメタクリロイル基が多くなると、不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体との反応性が低下し、生産性がおちるし、良好な表面状態を有する成形体やゲルコート塗膜が得られない。

尚、前記脂肪族多価アルコール系ポリオールとは、鎖式並びに環式脂肪族多価アルコール自体、この種のアルコールの2~4量体(縮合体)およ

び族系、トリアジン系、イソシアヌレート系、ウレタン系、エステル化合物系等の各種ポリオール乃至その相当物を基礎とするアクリル系単量体の中からそれ以上の特性を示す化合物は見出し難く、粘度特性、他成分との共硬化特性、更には経済性等を全て満足するものとなると、選択が一層難しくなる。ポリオール残基の炭素原子数に関しては、前記の範囲以外のものは製造上或いは特性上問題を生じる。

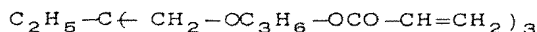
つまり残基が大き過ぎると粘度特性、不飽和ポリエステル等との相溶性、硬化特性等の点で、また小さすぎると揮発性、皮ふ刺激性等の点で、それぞれ好ましくない現象を生じる。

次に分子あたりの重合性官能基数については、2個未満の場合には表面硬度等への寄与が殆んど認められず、8個を越えると粘度特性等の点および製造上問題を生じる。重合性官能基あたりの分子量(即ち分子量/官能性比)もきわめて重要なパラメータであって、それが85未満の場合には共硬化特性、硬化物の強度特性、製造時点での問

びこれらの多価アルコール並びに多価アルコール多量体の C_{2-4} アルキレンオキシド付加物を意味し、また、脂肪族アミン系ポリオールとは鎖式並びに環式脂肪族モノアミンおよびポリアミン(アミノアルコールも含む)の C_{2-4} アルキレンオキシド付加物を意味する。本発明で用いる多官能性アクリル系単量体はこれらの比較的単純な分子構造を有するポリオールとアクリル酸または/およびメタクリル酸とを直接反応させて工業的に有利に製造される。本発明において好適な多官能性アクリル系単量体を例示すると次のようである。即ち、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリス

リトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロピレンオキシド変性グリセリントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性ジグリセリンペンタアクリレート、プロピレンオキシド変性ジグリセリンヘキサアクリレート、プロピレンオキシド変性ソルビトールヘキサアクリレート、プロピレンオキシド変性エチレンジアミンテトラアクリレート、エチレンオキシド変性ジエチレントリアミンペンタアクリレートおよび以上のアクリレート類に対応するメタクリレート類並びに同一分子内にアクリロイル基とメタクリロイル基の両方の基を有するアクリレートメタクリレート類など。これらのうち、前記選定基準にもあるように官能性が3またはそれより大のものが重要であって、特に3官能性のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ

アクリレート等はゲルコート用として他に勝る性能を示し、経済的にも優れている。尚、上記のプロピレンオキシド変性およびエチレンオキシド変性と云うのは、前記のアルケンオキシド付加物に相当する分子構造の表現であり、一般に所謂1モル変性品が好ましく、例えば上記プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレートに対しては次式が充てられる。



以上に説明した特定の多官能性アクリル系単量体を用い、これに対して不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体を加えて本発明の硬化性樹脂組成物の基礎である樹脂溶液が得られるが、上記の三種の成分を用いた時にはじめて所期の特性を示す組成物が得られるのである。と云うのは、多官能性アクリル系単量体のみを使用した場合には美麗にして均一な表面状態の成形物が得難い上に、一体成形物の軀体形成材料となり得る丈の強度、耐水性、耐薬品性が得られず、またゲルコート用材料としても不適である。即ちその表面張力等の

特性に帰因すると思われるが、金型面に対して均一で平滑な塗布が難しく、殊に加熱金型を用いた場合には著しいはじきやボイド発生の現象を生じ、均一な塗膜形成が殆んど不可能である。これらの成形性や耐薬品性およびゲルコート特性はモノビニル単量体の添加により大巾に改良され、したがってこの単量体の添加は欠かせない。しかし乍ら、これに更に準高分子化合物である不飽和ポリエステルが加わらなければ、許用され得る実用的水準の成形性、強度および最大の目的である高い表面強度が得られないのである。

此所に不飽和ポリエステルとは、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸および場合により併用される飽和ジカルボン酸、またはこれらの酸の無水物から主としてなる酸成分とグリコールまたはこれを主体とする多価アルコール成分とのポリエステル化反応により得られる通常の不飽和ポリエステルを指すことは云う迄もないが、本明細書では更に性状、使用法および用途において幾多の類性乃至共通点を有する。したがって本発明におい

ても類似の効果を示すビニルエステル（エポキシアクリレートとも称する）およびポリエステルアクリレートの両者をも含めるものとする。これらはいずれも分子量が数百～数千の範囲内にある準高分子化合物であって、通常ビニル系或いはアリル系単量体溶液の形で使用に供されることは周知の通りである。

ところが此所で、本発明において上記の不飽和ポリエステルを使用した場合に、その組成物から得られる硬化生成物が耐水性および耐薬品性、特に耐アルカリ性の点で必ずしも許容水準に達しないことが見出された。この事象は特にゲルコート塗膜やコーティング塗膜において深刻な事態を招く怖れがあり、改善を要する。この点について検討の結果、低エステル結合型の不飽和ポリエステルの使用が特に効果的であることが判明した。ビニルエステルを別にすれば、エステル結合濃度の比較的高い〔例えば(6～16)×10⁻³モル/グラム〕不飽和ポリエステルが前記の単量体溶液（通称不飽和ポリエステル樹脂）の形で多くの場

合に使用されるが、一応 9×10^{-3} モル/グラム以下のエステル結合濃度のものを選定すれば、前記耐水・耐薬品性に関して実用的許容可能な水準の組成物が得られると云うデータが得られた。

前記ビニルエステルは耐水・耐アルカリ性等の点で卓越した寄与効果を示すが、表面硬度への寄与が通常の不飽和ポリエステルの高反応性タイプのものに比し若干劣るかとか色調、硬化性等の点で不具合を生じさせる傾向があり、仮にこれらが容認し得る程度に抑えられたとしても、やはり高価であると云う問題が残る。これらの点につき詳細に検討した結果、所謂ビスフェノール系の不飽和ポリエステルが全ての点でバランスがとれ、良い結果を与えるとの結論に達した。そのうちでも出来る丈エステル結合濃度の低いものが好ましく、少なくとも前記の 9×10^{-3} モル/グラム以下と云う条件を充たすものを選ぶべきである。そして不飽和度のある程度高いもの、所謂高^高反応性のものが表面強度への寄与の点で望ましい。このビスフェノール系なる術語に対しては必ずしも明確な

定義が与えられているわけではないが、此所ではビスフェノールAまたはその誘導体（例えば水素添加体、ハロゲン置換体等）に由来する単位が全多価アルコール成分単位中少なくとも20モル%以上、ポリエステル主鎖において含有される場合に上記の術語を適用するものとする。

残る第三の必須成分、モノビニル単量体としてはスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体により代表される芳香族モノビニル単量体、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、アクリルアミド等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなニトリル系単量体、ビニルピリジン、ビニルピロリドンの如き異節環式モノビニル単量体、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体およびビニルイソブチルエーテル、ビニルイソアミルエーテル等のビニルエーテル系単量体等が代表的なものであって、これらのうちから適宜1種類または2種類以上を選んで用いることができる。それらのうち反応性、硬化物の強度特性や耐

薬品性に及ぼす影響等の点で芳香族モノビニル単量体が好ましく、就中通常の用途において、そして経済的にも、スチレンが特に好ましい。

この発明の組成物においてはこれ迄に説明した3種類の必須成分以外に、前述の如く硬化剤、充填剤、その他この種の樹脂組成物における慣用の添加剤を含み得る。例えば不飽和ポリエステルの他にシリコン或いはジアリルフタレートプレポリマーのようなラジカル硬化型樹脂成分、或いはエポキシドのようなアミン硬化型樹脂成分を、またモノビニル単量体の他にジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、本発明の範囲外の多官能性アクリル系単量体等の各種単量体成分、或いはアミン類、イソシアネート類等の各種活性成分を夫々必要に応じ、但し本発明の目的を損わない範囲内において、含有することも許容される。

これらの添加剤等に関する量的側面を説明すると、多くの既存の硬化性樹脂組成物におけると同様、粉末状充填剤や繊維状、針状或いは鱗片状補強剤等、所謂広義の充填剤成分（粉末顔料等も之

に加えられるべきである）は単量体や不飽和ポリエステル^の如き樹脂成分、硬化剤、離型剤、低収縮化剤、その他の改質剤や稀釈剤等の如く相互に溶解、可溶化乃至乳化した状態で存在する流動性成分（以下、有機液状成分と略称する）に比し拮抗する量またははるかに多い量（例えば数百%の割合）で、本発明組成物中に含まれる場合があることは認められるべきである。然しその充填剤成分を別にして上記有機液状成分丈について云えば、本発明の基礎である前記3種類の必須成分が少なくともそのうちの75%（重量基準）を占めなければ、本発明の目ざす性能が不十分にしか得られない。依てこの量的基準が実質上本発明組成物の構成要件の一つとなる。然してこの3種類の必須成分のうち、前述の如く、この発明の多官能性アクリル系単量体が20~85%を占め、残余の80~15%が不飽和ポリエステルとモノビニル単量体によって按分されるのである。此所で上記多官能性アクリル系単量体の割合が20%未満であると十分な表面強度を約束する組成物が得られ

ないし、85%を超えると不飽和ポリエステルとモノビニル単量体の一方または両方が欠如した場合(前記)に近い状態が若起される。不飽和ポリエステルとモノビニル単量体はいずれも(それらと多官能性アクリル系単量との総量を基準にして)5~55%の範囲内で含まれるべきであり、さもなければ上に述べた如き弊害を生じ、目的達成が妨げられる。不飽和ポリエステルとモノビニル単量体が共に、同じ基準で、10~40%、そして多官能性アクリル系単量体が30~70%の範囲で含まれることが特に望ましい。

以上の如く構成される本発明の硬化性樹脂組成物は前記の如く成形材料、ゲルコート用材料またはその他の目的の為の材料として種々の用途に供される。最終的製品とする為の賦形および硬化の技術として、各種公知の装置並びに手法が適用されることは云うまでもない。詳しく説明する迄もないが、一般的に云って本発明組成物は公知の硬化剤を含み、賦形と同時に有利には加熱若しくは紫外線の照射を受けて硬化せしめられ、その硬化

剤は熱硬化の場合には通常パーオキサイド系、アゾ系等のラジカル開始剤若しくはそれらとアミン化合物との併用であり、紫外線硬化の場合にはベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン系化合物、その他の増感剤が従来技術の指針に基づいて使用される。このように本発明組成物はラジカル硬化型であるから、この分野で知られる硬化促進剤等もまた、その多くが有効に適用され得るのである。

完成した本発明組成物の性状に就き種々検討の結果、それが前記ゲルコート用材料としての使用に特に適したものであることが判明した。即ちこの組成物がひととき生彩を放つのはこの用途においてであって、それは下記の状況からも伺い識れるところである。

- (i) 本発明で用いる不飽和ポリエステルをはじめとするラジカル反応性樹脂成分を含有する材料からの基体に対し、強固に接着したゲルコート表皮層が形成される。更に驚くべきことに、基体用材料としてエポキシ樹脂系材料の如き他系

統の硬化性樹脂材料を用いた場合にも、同様に強固な接着現象が認められ、基体-ゲルコート間に所謂「相互貫入-共重合」が起こることが推定される。その根拠として、後者(エポキシ樹脂系材料)の場合には、アクリル系不飽和結合とエポキシ樹脂の硬化剤に含まれるアミン基との間に起こり得る付加反応が挙げられる。

- (ii) 本発明組成物の使用により、表面強度が特に優れた、そして耐衝撃性、耐熱性、耐候性、耐水・耐薬品性、更には外観等、全ゆる点で充分に実用性のある水準迄到達したゲルコート表皮層が得られる。
- (iii) 本発明の多官能性アクリル系単量体自体は従来主流のゲルコート用材料の主成分である不飽和ポリエステル樹脂に比し高価であるが、ゲルコート用材料としての使用であればきわめて少量で済む(ゲルコート皮膜は前記の通り非常に薄い)ので、このコストの問題は殆ど解消される。また同じ理由で、このゲルコート用材料においては光安定剤、シランカップリング剤その

他、高価な添加剤であっても、あまりコストを気にせずに充分な量を用いることが出来る。

- (iv) 低収縮化剤(一般的には熱可塑性樹脂)を用いなくてもゲルコート塗膜には硬化収縮(平面方向の)やそれによる亀裂の発生等がないので、表面強度やその他の性能の点で一般の成形品等々に比し格段に良い製品が得られる。と云うのは、低収縮化剤は一般に大巾な物性低下を招来するからである。

以上のことから、本発明組成物にとってはゲルコート用材料としての利用が最適であり、それによって得られるところのゲルコート表皮層を有する硬化性樹脂材料(基体用材料もその範疇に含まれる)からの成形物が、本発明組成物の最良の使用形態と考えられる。この成形物の構成を更に詳しく云えば、本発明組成物における前記3種類の必須成分即ち説明した通りの特定の多官能性アクリル系単量体(a)、不飽和ポリエステル(b)およびモノビニル単量体、好ましくは芳香族モノビニル単量体またはこの単量体を主成分(50%以上)とす

るモノビニル単量体混合混合物(α)を主たる原料成分として得られる多元共硬化物〔但しこの術語は少量の硬化剤残渣その他混入し得る不純物や改質剤を含む樹脂の硬化物を意味し、そのうち上記(α)成分の参加率が20～85重量%の範囲内にあるものとする〕から主としてなるゲルコート表皮層を有することを特徴とする硬化性樹脂材料からの成形物と云うことになる。

このゲルコート表皮層の材料は基本的には前記の本発明組成物に相当するものであり、従ってこれ以上の詳細な説明は不要と思われるが、ただこのゲルコート表皮層は上記多元共硬化物に相当する樹脂成分が多く(通常80%以上、残りは主として揺変剤またはこれと補強剤成分等)、そしてその樹脂成分中少なくとも85%、できれば殆んど全部が前記(α)、(β)、(γ)の3種類の必須成分に由来するものであることが望まれる。また同じく既に説明したところであるが、その樹脂成分中上記(β)成分と(γ)成分の参加率がどちらも5%を下廻らず、かつ55%を越えないよう配慮されるべきで

ある。両成分の量的バランスが大きく崩れると組成物の硬化特性、粘度特性、含有される各成分の相溶性乃至分散性、成形性および硬化物特性等のうちの幾つかにおいて問題が生じ、この点からも上記の55%は限界量とみなされる。

作 用

以上に述べた本発明の構成によって、多官能性アクリル系単量体の多くの問題点、即ち成形性、ゲルコート特性、強度、耐薬品性等における問題点が大巾に緩和乃至殆んど克服され、上記単量体の潜在的能力、特にその硬化物に卓越した表面強度や耐熱性等を発現させる能力を有効に利用できるようになった。これは特定の多官能性アクリル系単量体、不飽和ポリエステルおよびモノビニル単量体の三成分の適切な組合せによってはじめて実現される関係であって、その具体的処方として本発明の硬化性樹脂組成物とその最良の利用形態(前記のゲルコート表皮層付き成形物)が見出されたのである。

実施例

以下において、各成分の量に係わる部および%は全て重量基準である。

下記第1表に示す種々の多官能性アクリル系単量体、下記第2表に示す不飽和ポリエステルおよび、モノビニル単量体の代表としてのスチレンからなる樹脂溶液を用いて下記配合の人工石成形用組成物を数種類(第3表に示す)調整した。

上記樹脂溶液	100部
アクリル変性ポリ酢酸ビニル	7.5
過酸化ベンゾイル(硬化剤)	1.2
メルカプタン系安定剤	0.15
ステアリン酸亜鉛(離型剤)	3
炭酸カルシウム(充填剤)	100
寒水石(充填剤)	200
ガラス繊維	6

ただし上記のアクリル変性ポリ酢酸ビニルは成形時の収縮防止剤(低収縮化剤)であり、炭酸カルシウムと寒水石はそれぞれ約15μmと100μmの平均粒径を有する。予めそれらの0.5%量のシランカップリング剤で処理したものであり、

ガラス繊維は呼称3mm長のチョップドストランドである。

次にこれらの組成物につき低圧射出成形法による成形およびそれに依って得られた成形物についての評価を次のようにして行なった。即ち、成形はキャビティ内寸が350×250×8.5(単位mm)のクロムメッキを施したトレー成形用金型を用い、材料温度40℃、金型温度105℃、型締力10トン、成形圧7kg/cm²、成形時間15分として行ない、成形物の評価は曲げ強さ、荷重たわみ温度、バーコール934-1硬さ(以上JIS K 6911-1979に準拠)とえんびつ硬さの試験およびスチールウール材(日本スチールウール社のソーブパッドNo.1-014)による磨き試験(3kg×100往復)、耐水性(100℃×24時間)、耐アルカリ性(5%苛性ソーダ水溶液中40℃×24時間)の各試験を実施することにより行なった。結果を下記第3表に示すが、先ず表中の目視判定に係わる結果の表示記号を説明すると、ソーブパッド磨き試験のAは傷が殆ん

と目立たないことを示し、以下B, C, Dの順に傷の発生状態が著しくなることを示す。一般的に云って、C評価のものはすりガラス状を呈する。耐水性および耐アルカリ性においては、Aは表面状態が殆んど変化しないこと、Cは著しい艶むら乃至表面の粗化を、そしてBはそれらの中間的状态を表わし、DはCより尚悪い状態を意味する。また耐水性、耐アルカリ性における硬さ低下は前記パーコール硬さの低下値を意味する。後記の第4表でも比所で述べたのと同じ表示法が適用される。

第3表の結果から、実施例として示した本発明組成物が比較例として示した本発明の範囲外のそれに比し優れた性能を示し、既述の目的に適したものであることがわかる。また、述べた如く、ビスフェノール系不飽和ポリエステルの使用(実施例5)により耐水・耐薬品性が向上することが明瞭に認められる。

次にやはり多官能性アクリル系単量体、不飽和ポリエステルおよびスチレンからなる幾種かの樹脂溶液を基礎とする組成物、特にゲルコート用材

上記処方ゲルコート用材料をキビティー内面(但し成形物の表面に当たる面のみ)にスプレー法にて厚さが約0.3mmとなるように塗布し、型閉めし、塗布終了時点から3.5分経過後、金型温度以外は前記と同じ条件下、比較例3の材料を射出充填すると云う共通の方法で、ゲルコート表皮層の組成のみ異なる幾種かの成形物を得た。それらの特性評価法は前記の通りであり、結果を第4表に示す。そこでは本発明の効果が一層明白に示されており、かつ本発明組成物をゲルコート用材料として用いた場合に特に際立った効果の得られることが、前記のゲルコート表皮層のない成形物との比較からも伺い識ることができる。ここでも使用する不飽和ポリエステル結合濃度が耐水・耐薬品性を大きく左右していることが注目される。

尚、数値としては示さなかったが、本発明に係わるゲルコート表皮付き成形物はその好適態様において、従来耐擦傷性表面材の代表に挙げられて来たメラミン樹脂の化粧板或はポストフォーミング加工品、更には既述のアクリル樹脂系組成物等

料として適した下記の共通処方の組成物を調整し、ゲルコート表皮層を有する成形物を造り、前記と同様の手法でそれらの特性評価を行なった。

上記の樹脂溶液	100部
過酸化ベンゾイル	0.8
ナフテン酸コバルト(促進剤)	0.3
ステアリン酸亜鉛	3
微粒子状無水シリカ(揺変剤)	X
ワックス#60(空気硬化剤)	0.1
シランカップリング剤	0.6

上記の処方において微粒子状無水シリカは垂流防止の目的で使用するものであるが、その量を変量Xで表わしたのは各組成物の粘度をほぼ同じ値(25℃で7000センチポイズ前後)にする為である。Xの値は下記第4表に示す。用いたナフテン酸コバルトはコバルトレベル6%品、そしてシランカップリング剤はβ-N-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランである。

成形にあたっては、前記の金型を用い、その温度を95℃に設定し、第4表に更に詳細に示した

と比較して、前記の磨き試験の評価において、はるかに優秀な性能を示す。

第 1 表

記号	化 学 名	官 能 性	分子重量 官能性
A ₁	ジベンタエリスリト-ルペンタ/ヘキサアクリレート	5.5	100
A ₂	トリメチロ-ルプロパントリアクリレート	3	99
A ₃	プロピレンオキシド1モル変性トリメチロ-ルプロパントリアクリレート	3	157
A ₄	プロピレンオキシド1.5モル変性トリメチロ-ルプロパントリアクリレート	3	186
A ₅	プロピレンオキシド1モル変性エチレンジアミンチトラアクリレート	4	127
A ₆	トリメチロ-ルプロパントリメタクリレート	3	113
A ₇	ポリプロピレンジリコ-ルジアクリレート	2	128
A ₈	オリゴエステル型アクリレート	4	155

注) A₈: α, ω-テトラアクリロイル- (ビストリメチロ-ルプロパントリメタクリレート)

第 2 表

記号	不飽和ポリエステル のタイプ	高温硬化特性 (JIS法)			エステル結合 濃 度 (モル/8)
		ゲル化 時 間	最小硬 化時間	最高発熱 温 度	
B ₁	イソフタル酸系	10分	12分	235℃	8×10 ⁻³
B ₂	ビスフェノール系	11	13	240	6
B ₃	オルソフタル酸系	9	11	245	11

第 3 表

基礎成分の区分 および評価項目	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3
アクリル系単量体	A ₁ 40	A ₁ 60	A ₂ 40	A ₃ 40	A ₄ 40	A ₇ 40	A ₄ 40	—
不飽和ポリエステル	B ₁ 30	B ₁ 20	B ₁ 30	B ₁ 30	B ₂ 30	B ₁ 30	B ₁ 30	B ₁ 50
スチレン	30	20	30	30	30	30	30	50
パーコル硬さ	65	68	64	63	65	56	58	54
えんぴつ硬さ	7H	7~8H	7H	6H	7H	5H	5H	4H
ソーブパット磨き試験	B	A-B	B	B	B	C	C	※
曲が強さ, kg/cm	1180	1090	1190	1210	1160	950	1130	1040
荷重たわみ温度, °C	152	167	147	140	141	126	135	115
耐水性; 目視	A	A	A	A	A	A	A	A
硬さ低下	5	6	4	3	2	4	4	3
耐アルカリ性; 目視	A-B	B	A	A	A	A	A	A
硬さ低下	6	7	5	5	3	5	5	4

(注) ※印の箇所は外観不良により判定困難

第 4 表

基礎成分の区分 および評価項目	実 施 例							比 較 例			
	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	10
アクリル系単量体	A ₁ 40	A ₂ 40	A ₁ 40	A ₁ 40	A ₁ 30	A ₈ 40	A ₁ 20	A ₁ 20	—	C	A
不飽和ポリエステル	B ₁ 30	—	—	—	A ₆ 10	—	A ₆ 20	A ₇ 20	—	—	—
スチレン	30	B ₁ 30	B ₂ 30	B ₃ 30	B ₁ 30	B ₁ 30	B ₁ 30	B ₁ 30	B ₁ 50	B ₁ 30	B ₁ 50
増粘剤配合量 X	40	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
表面の平滑さと光沢	A	5.25	4.0	4.0	4.0	4.0	3.75	4.5	4.0	4.5	4.0
パーコル硬さ	62	61	62	61	62	58	62	56	51	56	51
えんぴつ硬さ	7H	7H	7H	7H	7~8H	6H	7H	5~6H	4~5H	7H	4~5H
ソーブパット磨き試験	A	A-B	A	A	A	B	※	B	C	※	C
耐水性; 目視	A	A	A	A	A	A	※	A	A	※	A
硬さ低下	5	3	2	8	4	4	4	4	3	4	2
耐アルカリ性; 目視	B	A-B	A	C	B	C	※	B	A-B	※	A-B
硬さ低下	8	7	4	14	7	9	7	8	6	7	6

(注) ※印の箇所は外観不良により判定困難

発明の効果

本発明により、特に傷および摩耗に強い表面を有するとともに他の各種実用物性においてもよくバランスのとれた成形物の材料として非常に適した組成物が提供される。この組成物は経済性の点でも優れ、従って住宅、建築その他の分野において、例えば人工石用材料として、一般的に利用できる。殊に、この組成物からなるゲルコート表皮層を有する成形物は卓越した表面強度を示し、樹脂製品の傷および摩耗に関する耐性改良の技術分野に大きな進歩をもたらすものと考えられる。以上により、本発明の工業的価値はきわめて大である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名